

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-345681

(43) 公開日 平成6年(1994)12月20日

(51) Int. Cl. ⁵

C07C 57/075

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

8930-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全7頁)

(21) 出願番号 特願平6-71008

(22) 出願日 平成6年(1994)4月8日

(31) 優先権主張番号 特願平5-88908

(32) 優先日 平5(1993)4月15日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 坂元 一彦

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒姫路製造所内

(72) 発明者 武田 隆裕

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒姫路製造所内

(72) 発明者 上岡 正敏

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒姫路製造所内

(74) 代理人 弁理士 植木 久一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル酸およびそのエステル重合防止方法

(57) 【要約】

【目的】 (メタ) アクリル酸およびそのエステルが重合し易い工程であっても少量で重合防止効果を発現し得る重合防止方法を見出すことを目的とする。

【構成】 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノオキシ
ル、 4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジ
ノオキシル、 4, 4', 4''-トリス-(2, 2, 6, 6-テトラメチ
ルピペリジノオキシル) フォスファイトのうち1種以上
のN-オキシル化合物と、 ハイドロキノン、 メトキノン
のいずれか1種以上のフェノール化合物と、 フェノチア
ジン化合物を併用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (メタ) アクリル酸およびそのエステル
の重合防止剤として、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジ
ノオキシル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル
ピペリジノオキシルおよび4, 4', 4"-トリス-(2, 2, 6, 6-
テトラメチルピペリジノオキシル) フォスファイトより
なる群から選択される1種以上のN-オキシル化合物と、
ハイドロキノンおよびメトキノンよりなる群から選
択される1種以上のフェノール化合物と、フェノチアジ
ン化合物を用いることを特徴とする(メタ) アクリル酸
およびそのエステルの重合防止方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は(メタ) アクリル酸モノ
マーおよび(メタ) アクリル酸エステルモノマー(以下
(メタ) アクリル酸およびそのエステルと省略する)の
重合防止方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 (メタ) アクリル酸およびそのエステル
は光や熱によって自然重合し易い性質を持つことは一般
に知られている。従って(メタ) アクリル酸およびその
エステルには保存中の重合を防止するために、種々の重
合防止剤が単独あるいは数種組み合わせられてモノマー中
に添加されている。

【0003】 上記重合防止剤の一つとしてN-オキシル
化合物を使用することが試みられている。例えば、特公
昭45-1054号公報には、アクリル酸の安定化剤として第
3ブチルニトロオキシドまたは2, 2, 6, 6-テトラメチル-4
-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル等のN-オキシラ
ジカルを単独で用い、ハイドロキノン、フェノチアジ
ン、塩化第二銅等の従来公知のものより優れた重合防止
効果を示すことが開示されており、特公昭54-3853号公
報には、有機溶媒中で酸素含有ガスを用いてメタクロレ
インからメタクリル酸を製造する際の重合抑制剤とし
て、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1
-オキシル、または2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1
-オキシルを用いる方法が開示されている。

【0004】 また、特公昭58-46496号公報には2, 2, 5, 5-
テトラメチル-3-オキソピロリジン-1-オキシル、2, 2,
6, 6-テトラメチル-4-アセトキシピペリジン-1-オキシ
ル等の化合物を用いる方法が開示されている。さらに、
中国特許CN1052847Aにはアクリル酸およびアクリル酸エ
ステル類の重合防止方法として2, 2, 6, 6-テトラメチル-4
-ヒドロキシピペリジン-1-オキシルの単独使用または
ハイドロキノンとの併用時の重合防止効果について開示
があり、ジブチルジチオカルバミン酸銅塩とハイドロキ
ノンと併用するよりも効果が高いことを示している。

【0005】 しかしながら、本発明者等が上記N-オキ
シル化合物単独またはN-オキシル化合物をハイドロキ
ノンと併用した重合防止剤系について検討した結果、以

下に示すような条件の場合はその重合防止効果に問題が
あることがわかった。

【0006】 すなわち、接触気相反応によって(メタ)
アクリル酸を製造する際の蒸留工程では、(メタ) アク
リル酸水溶液を共沸分離塔(水分離塔)で蒸留するが、
この時のフィード組成には水、酢酸およびアルデヒド類
が含まれていて(メタ) アクリル酸の重合が極めて起
り易くなっている。このため、上記の重合防止剤を通常
の添加量で使用しても防止効果は発現せず、蒸留中にポ
ップコーンポリマーや粘性ポリマーが発生して、蒸留塔
を含む製造装置の長期連続操業が不可能になるという問
題が起こっている。また、重合防止効果を発現させよう
とすれば、多量の重合防止剤が必要となり、実装置での
使用は困難であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記事情に着
目してなされたものであって、(メタ) アクリル酸およ
びそのエステルが重合し易い工程であっても少量で重合
防止効果を発現し得る重合防止方法を見出すことを目的
とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成した本発
明の方法は、(メタ) アクリル酸およびそのエステルの
重合防止剤として、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジ
ノオキシル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピ
ペリジノオキシルおよび4, 4', 4"-トリス-(2, 2, 6, 6-
テトラメチルピペリジノオキシル) フォスファイトより
なる群から選択される1種以上のN-オキシル化合物
と、ハイドロキノンおよびメトキノンよりなる群から選
択される1種以上のフェノール化合物と、フェノチアジ
ン化合物を用いるところに要旨を有する。

【0009】

【作用】 本発明の重合防止方法は、重合防止剤として特
定のN-オキシル化合物とフェノール化合物とフェノチ
アジン化合物を併せて用いることが必須要件である。こ
れらの化合物は単独でも重合防止効果を有するが不充分
であり、またいずれか2成分を併用しても必ずしも充分
な重合防止効果は得られていない。本発明者らは、重合
防止剤を、特定のN-オキシル化合物とフェノール化合
物とフェノチアジン化合物の3成分系とすることによ
り、これまで単独あるいは2成分系では得られなかった
様な顕著な重合防止効果が相乗効果として現れることを
見出し、本発明に至ったものである。以下、本発明を詳
細に説明する。

【0010】 本発明ではN-オキシル化合物として良好
な重合防止効果を与え得る2, 2, 6, 6-テトラメチルピ
ペリジノオキシル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメ
チルピペリジノオキシル、4, 4', 4"-トリス-(2, 2, 6, 6-
テトラメチルピペリジノオキシル) フォスファイトの
うち1種または2種以上を用いる。特に、N-オキシル

化合物として、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジノオキシ
ル、または 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピ
ペリジノオキシルを用いた場合には、成分中に金属を含
まない安定剤系となるため、安定剤による設備の金属腐
食の恐れがなくなり、廃液の処理も容易になる。

【0011】本発明で用いられるフェノール化合物とし
ては、ハイドロキノン、メトキノン（p - メトキシフェ
ノール）を挙げることができる。特にメトキノンは、N
- オキシル化合物およびフェノチアジン化合物と組合せ
て使用した際の重合防止効果がハイドロキノンより優れ
ているため好ましい。また、これらのフェノール化合物
は 2 種を併用してもよい。

【0012】本発明で用いられるフェノチアジン化合物
としては、フェノチアジン、ビス - (α - メチルベンジ
ル) フェノチアジン、3, 7 - ジオクチルフェノチアジ
ン、ビス - (α - ジメチルベンジル) フェノチアジン等
を挙げることができ、これらの中でも特にフェノチアジ
ンが好適に使用される。これらのフェノチアジン化合物
は 2 種以上を併用してもよい。

【0013】本発明では、上記 N - オキシル化合物とフ
ェノール化合物とフェノチアジン化合物の 3 成分の重合
防止剤を用いることによって顕著な重合防止効果が達成
できる。必要に応じ分子状酸素を併用すれば重合防止効
果がさらに向上し、製造装置の長期連続運転が可能にな
る。

【0014】本発明の重合防止方法は、ビニル化合物の
中でも特に重合しやすい（メタ）アクリル酸およびその
エステルに好適に用いることができる。アクリル酸エス
テルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、
アクリル酸ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、ア
クリル酸 2 - ヒドロキシエチル、アクリル酸 2 - ヒドロ
キシプロピル等が適用対象として挙げられ、メタクリル
酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル
酸ブチル、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、メタク
リル酸 2 - ヒドロキシプロピル等が適用対象として挙げ
られる。

【0015】重合防止方法としては、例えば、接触気相
酸化反応で（メタ）アクリル酸を製造する場合に関して
説明すれば、（メタ）アクリル酸の精留塔、（メタ）ア
クリル酸と溶剤の分離塔、（メタ）アクリル酸と酢酸等
の軽沸分との分離塔等の諸蒸留工程、アクロレインやメ
タクロレイン等の軽沸分のストリッパ等の蒸留操作を
含む諸工程において、上記重合防止剤を（メタ）アクリ
ル酸と共存させればよい。

【0016】本発明の重合防止方法は、3 成分の重合防
止剤を上記諸工程において添加すれば良く、添加方法は
特に限定されない。固体または粉体等の形で直接添加し
てもよいし、他の有機溶剤の溶液や水溶液として添加し
てもよい。また、添加時期についても特に限定されず、
3 成分を個別に、あるいは同時に、例えば一つの溶液の

形で添加しても良い。例えば、前記（メタ）アクリル酸
の製造時の蒸留工程等であれば、供給液や還流液に溶か
して前記諸工程中へ導入すれば良い。

【0017】使用される重合防止剤の量は、操作条件に
応じて適宜調整され、特に限定はされないが、上述した
3 成分の重合防止剤の総量が、（メタ）アクリル酸およ
びそのエステルの蒸発蒸気量に対して 2 ~ 1000ppm（重
量基準）とするのが好ましい。個々の重合防止剤の好ま
しい使用量は、N - オキシル化合物の場合には該モノマ
ーの蒸発蒸気量に対し 0.1 ~ 100ppm、フェノール化合物
の場合には該モノマーの蒸発蒸気量に対し 1 ~ 500ppm、
フェノチアジン化合物の場合には該モノマーの蒸発蒸気
量に対し 1 ~ 500ppm である。特にフェノール化合物とフ
ェノチアジン化合物の量は同程度であることが望まし
い。

【0018】ここでいう蒸発蒸気量とは、蒸留塔のリボ
イラーから加えられた熱量に相当して、塔底から蒸発す
るモノマーの蒸気の総量を意味する。重合防止剤の投入
基準を決定する上で重要な因子となる数字である。

【0019】なお、必要に応じて用いられる分子状酸素
については、エアーバブリング等により、（メタ）アク
リル酸およびそのエステルに直接混入させても良いし、
あるいは、他の溶媒に溶け込んだ状態で（メタ）アクリ
ル酸およびそのエステルに間接的に混入させても良い。
蒸留塔やストリッパの塔底および／またはリボイラー
からガス状で送り込めばエアーバブリングが簡単に製造
工程に組み込める。分子状酸素は、（メタ）アクリル酸
の蒸発蒸気量に対して 0.1 ~ 1.0 容量% 程度投入する
ことが望ましい。本発明の重合防止方法は、（メタ）アク
リル酸およびそのエステルの輸送時や貯蔵時にも優れた
重合防止効果を発揮する。

【0020】

【実施例】以下実施例によって本発明をさらに詳述す
るが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前
・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て
本発明の技術範囲に包含される。なお下記実施例および
比較例中の単位 ppm はいずれも重量を基準とする。

【0021】実施例 1

予め蒸留により重合防止剤を除去したアクリル酸を試験
ブランク液とした。このブランク液 2ml を試験管に取り
表 1 に示した組成および濃度（表中の単位は ppm であ
る。以下同様）の重合防止剤を添加して調整液とした。
No. 1 ~ 11 は比較実験例である。次いで試験管内を減
圧にした後、100℃ に保ったオイルバスに浸漬して、目
視にて重合時間を測定した。その結果を表 1 に示す。な
お、以下の実施例では化合物名を下記の通り省略して示
す。

【0022】TEMPO : 2, 2, 6, 6 - テトラ
メチルピペリジノオキシル
4H-TEMPO : 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テ

トラメチルピペリジノオキシド

TRIS-TEMPO: 4,4',4"-トリス-(2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシド) フォスファイト

DTBNO : ジターシャリーブチルニトロオ

キシド

HQ

: ハイドロキノン

MQ

: メトキノン

BQ

: ベンゾキノン

PTZ

: フェノチアジン

【0023】

【表1】

No.	重合防止剤 (ppm)					重 合 時 間 (min)	N-オキシド 化合物の種類
	N-オキシド 化合物	H Q	M Q	B Q	PTZ		
1	1	—	—	—	—	8	4H-TEMPO
2	—	13	—	—	—	3	↑
3	—	—	13	—	—	6	↑
4	—	—	—	—	13	20	↑
5	1	13	—	—	—	10	↑
6	1	—	13	—	—	15	↑
7	1	—	—	—	13	25	↑
8	—	13	—	—	13	21	↑
9	1	—	—	6.5	6.5	24	↑
10	1	6.5	—	—	6.5	26	DTBNO
11	1	—	6.5	—	6.5	28	↑
12	1	6.5	—	—	6.5	38	4H-TEMPO
13	1	—	6.5	—	6.5	57	↑
14	0.5	3.3	—	—	3.3	31	↑
15	0.5	—	3.3	—	3.3	47	↑
16	1	6.5	—	—	6.5	40	TEMPO
17	1	6.5	—	—	6.5	35	TRIS-TEMPO

【0024】表1から明らかな様に、重合防止剤が単独系または2成分系の比較実験例No. 1～8はいずれも本発明例のNo. 12～17に比べて重合時間が短く、重合防止効果が劣っていることがわかる。特に本発明例のNo. 14～15は重合防止剤の総量が少なくなっているにもかかわらず、No. 5～8に比べて重合時間が長くなっている。従って3成分系のいずれか1成分が欠けても重合時間が短くなり、3成分系での使用が好適であることがわかる。また、HQやMQの代わりにBQを用いた比較実験例No. 9や、N-オキシド化合物として本発明範囲外のDTBNOを用いた比較実験例No. 10～11は、本発明例のNo. 12～13に比べて重合時間が短く、3成分系であっても重合防止効果が劣っていることがわかる。

【0025】実施例2

上部に留出管を備え、中央部に原料供給管を備えた充填塔を用いてアクリル酸水溶液の共沸分離を行った。供給原料としては、プロピレンの接触気相反応によって得られた水を30重量%および酢酸を2.5重量%含むアクリル酸水溶液を用い、還流液としてメチルイソブチルケトンを用い、操作圧160mmHg、塔頂温度49℃、塔底温度97℃の条件下で蒸留した。表2に示した量の重合防止剤を還流液に添加溶解した形でカラム内に投入し、酸素ガスは塔底部に供給した。重合防止剤および酸素の投入量基準

はアクリル酸の蒸発蒸気量に対する量である。定常状態における塔底抜き出し液の組成は、アクリル酸97重量%、酢酸0.5重量%、その他2.5重量%であった。還流液は留出油相をリサイクルして用いた。8時間の運転時間において塔内に発生したポリマーを減圧乾燥して恒量にした後測定して重合防止効果を見た。その結果を表2に示す。

【0026】

【表2】

No.	重合防止剤 (ppm)			酸素投入量 (vol%)	生成ポリマー量(g)
	4H-TEMPO	H Q	PTZ		
18	3.8	—	—	0.21	9.0
19	1	6.7	—	↑	2.9
20	0.5	3.3	—	↑	33.2
21	1	—	6.7	↑	3.0
22	0.5	—	3.3	↑	25.3
23	1	3.3	3.3	↑	0.6
24	0.5	1.7	1.7	↑	1.2

【0027】表2から明らかな様に3成分系のいずれか1成分が欠けてもポリマーが多く発生しており、本発明の重合防止方法を適用したNo. 23～24は生成ポリマー量が少ないことがわかる。

【0028】実施例3

予め蒸留により重合防止剤を除去したメタクリル酸を試験ブランク液とした。このブランク液2mlを試験管に取り表3に示した組成および濃度の重合防止剤を添加して調整液とした。No. 25～27は比較実験例である。次いで試験管内を減圧にした後、130℃に保ったオイルバスに浸漬して、目視にて重合時間を測定した。その結果を表3に示す。

【0029】

【表3】

No.	重合防止剤 (ppm)				重合時間 (min)
	4H-TEMPO	H Q	M Q	PTZ	
25	1	13	—	—	20
26	1	—	13	—	23
27	1	—	—	13	27
28	1	6.5	—	6.5	45
29	0.5	3.3	—	3.3	38
30	1	—	6.5	6.5	68
31	0.5	—	3.3	3.3	57

【0030】表3から明らかな様に重合防止剤が2成分

No.	重合防止剤 (ppm)				重合時間 (hr)			
	4H-TEMPO	H Q	M Q	PTZ	AM	AE	AB	AO
32	1	13	—	—	11.0	10.5	7.5	20.5
33	1	—	13	—	54.0	56.0	38.0	85.0
34	1	—	—	13	77.5	79.0	57.0	139
35	1	6.5	—	6.5	141	135	89.5	233
36	0.5	3.3	—	3.3	106	117	68.0	178
37	1	—	6.5	6.5	197	189	125	326
38	0.5	—	3.3	3.3	148	164	95.0	249

【0034】表4から明らかな様に重合防止剤が2成分系の比較実験例No. 32～34はどの種類のアクリル酸エステルにおいても、本発明例のNo. 35～38に比べて重合時間が短く、重合防止効果が劣っていることがわ

40

【0035】実施例5

予め蒸留により重合防止剤を除去した下記メタクリル酸エステルを試験ブランク液とした。このブランク液30mlを試験管に取り表5に示した組成および濃度の重合防止剤を添加して調整液とした。実施例4と同様にして重合時間を測定し表5に示した。なお、メタクリル酸メチル(MMA)のときのオイルバス温度は90℃で、メタクリル酸ブチル(BMA)のときは120℃とした。

【0036】

系の比較実験例No. 25～27はいずれも本発明例のNo. 28～31に比べて重合時間が短く、重合防止効果が劣っていることがわかる。本発明例のNo. 29および31は重合防止剤の総量が少なくなっているにもかかわらず、No. 25～27に比べて重合時間が長くなっており、優れた重合防止効果を発揮した。

【0031】実施例4

予め蒸留により重合防止剤を除去した下記アクリル酸エステルを試験ブランク液とした。このブランク液30mlを試験管に取り表4に示した組成および濃度の重合防止剤を添加して調整液とした。次いで試験管内を減圧にした後、下記温度に保持したオイルバスに浸漬しながら、試料の液温を測定し、重合による発熱を開始した時間を重合時間として表4に示した。

【0032】なお、アクリル酸メチル(AM)のときのオイルバス温度は70℃で、アクリル酸エチル(AE)のときは90℃、アクリル酸ブチル(AB)およびアクリル酸オクチル(AO)のときのオイルバス温度は120℃に保持した。

20 【0033】

【表4】

【表5】

No.	重合防止剤 (ppm)				重合時間 (hr)	
	4H-TEMPO	H Q	M Q	PTZ	MMA	BMA
39	1	13	—	—	33.5	15.0
40	1	—	13	—	21.0	12.0
41	1	—	—	13	16.0	9.5
42	1	6.5	—	6.5	65.0	29.5
43	0.5	3.3	—	3.3	43.0	21.0
44	1	—	6.5	6.5	84.5	38.0
45	0.5	—	3.3	3.3	56.0	27.0

【0037】表5から明らかな様に重合防止剤が2成分系の比較実験例No. 39～41はいずれのメタクリル酸

50

エステルにおいても、本発明例のNo. 42~45に比べて重合時間が短く、重合防止効果が劣っていることがわかる。

【0038】実施例6

予め蒸留により重合防止剤を除去した下記(メタ)アクリル酸エステルを試験ブランク液とした。このブランク液30mlを試験管に取り表6に示した組成および濃度の重合防止剤を添加して調整液とした。次いで試験管内を減圧にした後、100℃に保持したオイルバスに浸漬しな

がら、試料の液温を測定し、重合による発熱を開始した時間を重合時間として表6に示した。

HEA : アクリル酸2-ヒドロキシエチル

HPA : アクリル酸2-ヒドロキシプロピル

HEMA : メタクリル酸2-ヒドロキシエチル

HPMA : メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル

【0039】

【表6】

No.	重合防止剤 (ppm)				重合時間 (hr)			
	4H-TEMPO	H Q	M Q	PTZ	HEA	HPA	HEMA	HPMA
46	1	13	—	—	29.5	91.0	72.0	37.5
47	1	—	13	—	33.0	96.0	78.0	41.0
48	1	—	—	13	35.0	100	84.5	45.5
49	1	6.5	—	6.5	57.0	175	145	71.0
50	0.5	3.3	—	3.3	49.5	133.5	113.5	59.5
51	1	—	6.5	6.5	74.0	228	189	92.0
52	0.5	—	3.3	3.3	64.0	174	148	77.0

【0040】表6から明らかな様に本発明例の重合防止効果が優れていることがわかる。

実施例7

50段のステンレス製シーブトレイを段間隔147mmで内装し、上部に留出管、中央部に原料供給管を備えた内径105mmの蒸留塔を使用し、アクリル酸水溶液の共沸分離の連続運転を行った。重合防止剤成分として、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシル(4H-TEMPO)、ハイドロキノン(HQ)、フェノチアジン(PTZ)および酸素ガスを用いた。4H-TEMPOを30ppm、HQを100ppm、PTZを100ppm(いずれも対アクリル酸蒸気量)メチルイソブチルケトンに添加溶解し塔頂から導入し、また酸素は塔底部にアクリル酸蒸気量に対して0.3vol%供給した。

【0041】供給原料としてプロピレンからの接触気相酸化反応によって得られた水を30重量%、酢酸を2.5重量%含むアクリル酸を、また還流液としてメチルイソブチルケトンを用い、塔頂温度46℃、塔底温度97℃、塔頂圧110mmHg、塔底圧152mmHg、フィード段37段の条件下供給液量10.58 l/hr、還流液量19.54 l/hr、塔底拔出量7.05 l/hr、留出水相3.94 l/hr、留出油相19.74 l/hr、R/D=0.92(モル基準)で蒸留した。

【0042】定常状態における塔底拔出し液組成は、アクリル酸97.2重量%、酢酸0.5重量%、その他2.3重量%であり、留出水相組成は水90.8%、アクリル酸0.4重量%、酢酸6.5重量%、メチルイソブチルケトン2.3重量%であり、留出油相組成はメチルイソブチルケトン8

6.7重量%、水3.9重量%、アクリル酸1.4重量%、酢酸6.5重量%、その他1.5重量%であり、還流液は留出油相をリサイクルして用いた。重合防止効果は、塔内の圧損失、フラッシングまたは塔の解体点検によって確認した。

【0043】この条件にて約14日間連続運転したところに常に安定した状態が得られ、運転停止後、蒸留塔内の点検を行った結果においても重合物の発生は全く認められなかった。

【0044】比較例1

実施例7で使用した重合防止剤系からPTZを除いて2成分系にし、HQの投入量を200ppmにして重合防止剤の総量を実施例7と同じにしたほかは実施例7と同様の条件で実験を行った。この条件では運転開始より2日後に塔内の圧損失が認められ運転を継続することが困難であった。運転を停止し解体点検を実施したところ、塔内にポップコーンポリマーの生成を認めた。このことからN-オキシル化合物とフェノール化合物だけでは重合防止効果が低いことがわかった。

【0045】比較例2

実施例7で使用した重合防止剤系からHQを除いて2成分系にし、PTZの投入量を200ppmにして重合防止剤の総量を実施例7と同じにしたほかは実施例7と同様の条件で実験を行った。この条件では運転開始より4日後に塔内の圧損失が認められ運転を継続することが困難であった。運転を停止し解体点検を実施したところ、塔内にポップコーンポリマーの生成を認めた。このことからN-

オキシ化化合物とフェノチアジンだけでは重合防止効果が低いことがわかった。

【0046】

【発明の効果】本発明の重合防止方法は以上の様に構成されており、特定のN-オキシ化化合物、フェノール化合物およびフェノチアジン化合物の3成分を併用することによって、これらの化合物を単独でまたは2成分で用いた場合に比べて重合防止効果が著しく向上し、(メ

タ)アクリル酸およびそのエステルが極めて重合しやすい条件下でもこれらのモノマーの重合を未然に防止することができるようになった。従って(メタ)アクリル酸およびそのエステルの製造装置の長期連続運転を可能にすると共に、(メタ)アクリル酸およびそのエステルの輸送時や貯蔵時においても優れた重合防止効果を発揮するものである。

フロントページの続き

(72) 発明者 赤沢 陽治

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒姫路製造所内

(72) 発明者 馬場 将夫

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒姫路製造所内

THIS PAGE BLANK (USPTO)